_____ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ _____ И НАНОМАТЕРИАЛОВ _____

УДК 538.97;539.2

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ТЮ2

© 2021 г. Н. Х. Ибраев^{*a*,*}, Е. В. Селиверстова^{*a*,**}, А. Е. Садыкова^{*a*}, Т. М. Сериков^{*a*}

^а Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский университет им. академика Е.А. Букетова, Караганда, 100028, Казахстан

* e-mail: niazibrayev@mail.ru ** e-mail: genia_sv@mail.ru Поступила в редакцию 12.05.2020 г. После доработки 12.05.2020 г.

Принята к публикации 06.06.2020 г.

Изучено влияние примеси оксида графена на структурные, оптические, оптоэлектронные и фотовольтаические свойства TiO_2 . Показано, что при гидротермальном синтезе происходит образование нанокомпозитного материала, что было подтверждено данными электронной микроскопии и РФЭС-анализа. Установлено, что спектр поглощения нанокомпозита TiO_2 –ОГ сдвинут в длинноволновую область относительно спектра поглощения исходных компонентов. Как следует из данных о тушении люминесценции синтезированного материала, в композите рекомбинационные процессы фотогенерированных электронно-дырочных пар протекают с меньшей эффективностью по сравнению с чистым TiO_2 , что приводит к улучшению фотоэлектрических, фотовольтаических и электрофизических параметров нанокомпозитного материала TiO_2 –ОГ.

Ключевые слова: нанокомпозит, оксид графена, диоксид титана, структура, вольт-амперные характеристики, фотовольтаика

DOI: 10.31857/S0044453721040105

Благодаря своим электронным свойствам, высокой прозрачности, механическим характеристикам и большой удельной поверхности графен служит весьма привлекательным материалом для разработки графенсодержащих неорганических композитов. Для получения графена используется несколько методов, среди них наиболее популярен метод окисления графита, в результате которого образуется оксид графена (ОГ) – метод Хаммера (Hummer) [1, 2].

ОГ более удобен в технологическом использовании, нежели графен, поскольку образует стабильные дисперсии в воде и некоторых органических растворителях [3, 4]. Кроме того, его оптические, проводящие и химические свойства могут быть изменены путем восстановления оксида графена и изменением содержания кислородсодержащих групп, таких как функциональные карбоксильные, гидроксильные и эпоксидные группы [5, 6]. Также это дает возможность управления шириной запрещенной зоны оксида графена [7], что весьма актуально при его использовании в органической фотовольтаике, фотокатализе, электронике и оптоэлектронных устройствах, а также в комбинации с другими неорганическими материалами.

Например, нанокомпозитные структуры ОГполупроводник обладают улучшенными оптическими, фотокаталитическими и фотодетектируюшими свойствами по сравнению с исхолными материалами [5, 8, 9]. Среди наиболее используемых металлооксидных полупроводников можно отметить диоксид титана, который активно применяется в фотокатализе для разложения органических соединений и при генерации водородного топлива, а также в качестве активного материала для УФ-фотодетекторов [10, 11]. Не менее популярно и использование TiO₂ в фотовольтаических ячейках благодаря его химической стабильности. оптическим характеристикам и зонной структуре, совместимой со многими органическими красителями-сенсибилизаторами.

В настоящее время предпринимается множество усилий для повышения КПД органических солнечных ячеек. Основные пути решения данной проблемы – разработка новых материалов, а также улучшение эффективности фотопреобразования и зарядо-транспортных характеристик уже используемых компонентов. И графен с его производными может эффективно быть использован для этого.

В частности, в [12, 13] показано, что графеновые фотоаноды увеличивают фактор заполнения солнечных ячеек, но при этом уменьшается эффективность работы солнечных устройств. Кроме того, графеновые пленки также использованы в качестве электродов съема [14], при этом КПД полученных ячеек варьировался в пределах 0.5-7.5%. В работах [15–17] использованы пленки на основе смеси графена/оксида графена и диоксида титана в качестве фотоанода ячеек Гретцеля. Показано, что фотовольтаические параметры улучшаются, в основном, за счет изменения оптических характеристик полученных образцов, а также уменьшения рекомбинационных процессов в полупроводниковой пленке. Тем не менее, об использовании в солнечных ячейках нанокомпозитного материала, синтезированного гидротермальным способом, практически не сообщалось.

В данной работе показано, что благодаря гидротермальной реакции обеспечивается образование нанокомпозитного материала на основе оксида графена и TiO₂, который обладает улучшенными фотоэлектрическими и фотовольтаическими параметрами по сравнению с чистым TiO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокомпозит на основе ОГ и ТіО₂ синтезирован гидротермальным методом по методике работ [5, 9]. Для приготовления использованы ОГ (SL-GO, Cheaptubes) и TiO₂ (диаметр наночастиц ~21 нм, анатаз, 99.7%, Sigma Aldrich), деионизованная вода, очищенная при помощи системы очистки воды AquaMax), этанол (безводный). Все реагенты были аналитически чистыми и использовались без дополнительной очистки. Концентрация ОГ в нанокомпозите составляла 5 мас. % по отношению к TiO₂, поскольку ранее нами было показано, что при данных концентрациях регистрируется наибольшее увеличение зарядо-транспортных параметров и фотокаталической активности синтезированных нанокомпозитов [5].

Пленки TiO₂ или нанокомпозита наносили методом центрифугирования при скорости 1000 об/мин из этанольной пасты на поверхность стеклянных подложек, покрытых проводящим слоем FTO (Fluorine doped tin oxide coated glass slide, ~7 Ω /sq, Sigma Aldrich) для измерения опто-электронных параметров. Для проведения оптических измерений пленки были сформированы на кварцевых подложках.

Морфология поверхности и микроструктура полученных композитных материалов исследована на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Mira-3 и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100F (Jeol) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Структурные свойства синтезированных нанокомпозитов исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, XPS). Спектры РФЭС регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical) при энергии пропускания – 160 эВ (обзорный), 40 эВ (спектры высокого разрешения). Съемка проводилась с помощью источика Al K_{α} с нейтрализатором. Калибровка по Ti2 $p_{3/2}$ на 458.6 эВ. Для образца ОГ проводилась калибровка по линии O1s – 532.5 эВ.

Спектры поглощения и люминесценции были зарегистрированы с помощью спектрометров Cary-300 и Eclipse (Agilent) соответственно. Для проведения измерений образцы помещали в оптический криостат Optistat (Oxford Instr.). Оценку ширины запрещенной зоны проводили по методике работ [9, 18], путем построения касательной к краю полосы поглощения полупроводника и определения точки ее пересечения с осью абсцисс. Погрешность определения ширины запрещенной зоны составляет ±0.01 эВ.

Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) приготовленных образцов проводили с помощью потенциостата-гальваностата Elins P-20X (Elins) при облучении образцов светом ксеноновой лампы с мощностью 35 мВт/см².

Для подготовки и сборки солнечных ячеек использовали стеклянные подложки, покрытые слоем FTO. На поверхность FTO наносили блокинг-слой TiO₂ по методике, описанной в [19, 20]. Методом СЭМ измеряли толщину полученных пленок (10–12 мкм). Солнечные ячейки сенсибилизировали рутениевым красителем N719 (Sigma Aldrich). Далее отдельно готовили платиновые электроды на поверхности FTO. Платину наносили электролитическим методом из этанольного раствора H_2PtCl_6 (Sigma Aldrcih). На завершающей стадии производили сборку ячеек по стандартной методике, предложенной в работе [20].

Фотовольтаические параметры определяли при освещении ячеек светом ксеноновой лампы с мощностью излучения 100 мВт/см² на измерительном комплексе Cell Tester Model # CT50AAA (Photo Emission Tech., Inc., США). По полученным значениям напряжения холостого хода, тока короткого замыкания и фактора заполнения определяли значение КПД ячеек. Для анализа данных, полученных на импедансметре Z500-PRO, использовали программу ZView 3.2b и эквивалентную электрическую схему.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обзорные РФЭС-спектры исследованных образцов приведены на рис. 1. В спектрах наблюдаются линии углерода, кислорода и титана. Энергетическую калибровку спектров титансодержа-



Рис. 1. РФЭС-спектры ОГ, TiO_2 и нанокомпозита TiO_2 –ОГ.

щих образцов проводили по линии $Ti2p_{3/2}$. При такой калибровке наблюдаемое положение линии в спектре углерода, соответствующей С–Ссвязям в адсорбированном углеродсодержащем соединении, составляло ~285.0 эВ. Для всех образцов форма Ti2p РФЭС-спектров была практически идентична, что свидетельствует об одинаковом состоянии титана в образцах.

Из рис. 1 видно, что C1s спектры образцов $TiO_2 - O\Gamma$ нельзя описать суммой спектров TiO_2 и ОГ. При разложении спектров можно выделить два класса пиков – связанных с кислородсодержащими группами (в области 286.7 и 288.4 эВ) и различным состоянием атомов углерода. При этом одна компонента асимметричной формы соответствует спектру sp^2 -углерода (~284 эВ), а симметричные компоненты были использованы для описания других состояний. Наблюдаемая энергия связи *sp*²-углерода (~283.6 эВ) заметно меньше, чем типичная энергия связи (обычно ~284.3–284.5 эВ). Такой сдвиг может быть связан с дифференциальной зарядкой проводящих частиц *sp*²-углерода относительно непроводящей матрицы TiO₂. Авторами [21, 22] также указывается, что такой сдвиг свидетельствует о химическом связывании ОГ и ТіО₂. Кроме того, в спектре ТіО₂–ОГ плечо ~283.6 эВ более выражено, а также заметно уменьшена доля С-О- и С=О-связей, на что указывает уменьшение интегральных площадей этих спектров (табл. 1). Это свидетельствует о том, что в нанокомпозитном материале происходит восстановление оксида графена и доля *sp*²-углерода выше, что также подтверждается значениями площади кривых с максимумом на 283.6 эВ, которые равны 1.17 и 0.64 о.е. для ОГ и TiO_2 –OГ соответственно.

Полученные результаты согласуются с нашими данными [5, 9] структурного анализа, выполненного методом ИК-спектроскопии, а также с уменьшением кислородсодержащих связей. О1*s* спектры исследованных образцов, кроме ОГ, близки по форме (рис. 1). Основной вклад в эти спектры вносит оксид титана (узкая линия при 529.8 эВ), а также кислородные группы на поверхности (более широкие линии при ~531.1 и 533.0 эВ). Кислородные группы ОГ также вносят вклад в два последних состояния O1*s* РФЭСспектров образцов TiO₂—ГО. Связь С–О–Тi, которая образуется в результате реакции дегидратации между –OH на поверхности TiO₂ и –OH на листах ОГ, проявляется в улучшении зарядотранспортных свойств полупроводника, а также способствует уменьшению ширины запрещенной зоны TiO₂, что полезно для фотокатализа и солнечных батарей [20, 23].

СЭМ- и ПЭМ-изображения нанокомпозитного материала, а также СЭМ-изображения исходных компонентов показаны на рис. 2. Как видно, частицы диоксида титана склонны к агрегации. Оксид графена имеет слоистую структуру, которая образована отдельными листами. Листы оксида графена формируют "морщины" и складки. В нанокомпозите TiO_2 —ОГ листы ОГ "обволакивают" частицы TiO_2 .

Как видно из полученных данных, частицы полупроводника концентрируются вдоль складок листов ОГ. Это может быть связано с тем, что на таких участках сохраняется большое число кислородсодержащих групп, через которые происходит взаимодействие оксида графена и диоксида

Таблица 1. Значения интегральной площади кривых РФЭС-спектра кислородсодержащих групп в синтезированных образцах

Образец	С-О, 286.6 эВ	С=О, 288.4 эВ	О-Н/С-О, 532.5 эВ
TiO ₂	0.94	0.78	0.52
$TiO_2 - O\Gamma$	0.30	0.23	0.67
ΟΓ	1.95	0.94	2.06



Рис. 2. СЭМ- и ПЭМ- (крайнее справа) изображения TiO₂, ОГ и TiO₂-OГ.



Рис. 3. Нормированные спектры поглощения (а) и люминесценции (б) пленок на основе TiO₂, ОГ и TiO₂–ОГ.

титана [24]. Такой вывод также был подтвержден данными РФЭС-анализа (см. выше).

Измерения спектров поглощения показали, что композит TiO_2 —OГ позволяет поглощать гораздо больше света в видимой области спектра по сравнению с чистым диоксидом титана (рис. 3а).

При этом край полосы поглощения нанокомпозита батохромно сдвинут по отношению к полосе TiO_2 , что указывает на уменьшение ширины запрещенной зоны композитного материала. Ширина запрещенной зоны композита TiO_2 —OГ уменьшилась с 3.26 эВ (TiO_2) до 2.55 эВ (TiO_2 — OГ), что позволит поглощать такому материалу гораздо большее число фотонов и преобразовывать их в фототок.

Спектры люминесценции обычно широко используются для исследования эффективности генерации, транспорта и захвата носителей заряда, а также для изучения эволюции электронно-дырочных пар (ЭДП) в полупроводниках. После облучения полупроводника при рекомбинации ЭДП испускаются фотоны, энергия которых может быть ассоциирована с процессом дезактивации возбужденных состояний групп на поверхности или в объеме ТіО₂. Спектры свечения пленок ТіО₂ и ТіО₂-ОГ, измеренные при комнатной температуре при фотовозбуждении образцов светом с $\lambda = 330$ нм, показаны на рис. 36. Видно, что полосы свечения чистого полупроводника и нанокомпозита совпадают по форме. В спектре люминесценции можно выделить несколько максимумов. Самый интенсивный приходится на 380 нм, справа и слева от которого расположены менее интенсивные максимумы, проявляющиеся в виде плеча на 362 и 385 нм соответственно. На длинноволновом крыле спектра излучения также хорошо различимы низкоинтенсивные максимумы около 423 и 450 нм, связанные с ловушками на кислородных вакансиях с различной энергией. В ближнем ИК-диапазоне между 700 и 800 нм зарегистрирована полоса с максимумом ~750 нм, которая различными авторами ассоциируется со свечением рутильной формы диоксида титана [25, 26]. Свечение при ~360 нм связано с прямыми переходами зона-зона в полупроводнике [26], тогда как свечение при ~385 и 380 нм – результат непрямых переходов. В то же время в работе [25] указано, что это свечение связано со свечением



Рис. 4. Вольт-амперные характеристики TiO_2 (а) и $TiO_2-O\Gamma$ (б).

кристаллов TiO₂ в анатазной форме и имеет экситонную природу.

Фазовый состав образцов на основе используемого диоскида титана был подтвержден данными рентгенодифракционного анализа (XRD) TiO_2 и нанокомпозита TiO_2 —ОГ в работе [5]. Было показано, что наночастицы TiO_2 сохраняют структуру кристаллической решетки после процесса гидротермального синтеза. В XRD-спектре были зарегистрированы пики, характерные для кристаллических плоскостей TiO_2 в анатазной форме. Кроме того, в спектре проявлялись характерные дифракционные пики при 37.0 и 38.5°, которые относятся к граням (101) и (111) рутила TiO_2 .

Высокоэнергетическое и интенсивное свечение, наблюдаемое во всех образцах, можно отнести к излучательной рекомбинации автолокализованных экситонов в объеме анатазного TiO_2 . Как видно из рис. Зб, данное свечение в пленке на основе TiO_2 – $O\Gamma$ заметно потушено – на ~25%. При этом интенсивность свечения в области 750 нм практически не изменилась. Поскольку толщина пленок была одинаковой и контролировалась как одинаковыми условиями нанесения пленки, так и по оптической плотности, то можно сделать предположение, что в композите рекомбинационные процессы фотогенерированных ЭДП будут протекать с меньшей эффективностью.

Для подтверждения данного предположения нами были изучены фотоэлектрические параметры пленок на основе TiO_2 и TiO_2 –ОГ. На рис. 4 показаны ВАХ исследуемых пленок. Видно, что фототоки, зарегистрированные без освещения образцов, значительно меньше, чем световые ВАХ. Так, для чистого полупроводника значение темнового тока равно 0.81 мкА при напряжении 30 В и 1 мкА при –30 В. Для образцов с добавлением ОГ, этот параметр принимает значения 3.5 и 2.3 мкА соответственно. При освещении значения фототока для обоих типов пленок увеличиваются. Для диоксида титана были зарегистрированы максимальные значения *I*, равные 1.90 и 1.24 мкА при прикладываемом напряжении +30 и -30 В соответственно.

При тех же условиях значения тока для нанокомпопозита составили соответственно 5.48 и 3.0 мкА. Значения генерируемого фототока I_{ϕ} , вычисленные по разности темновых и световых значений I, показаны в табл. 2.

Как видно из полученных данных, для обоих типов образцов регистрируются значительные темновые токи, которые, как известно, связаны с транспортом электронов в системе [27, 28]. Соответственно большие значения $I_{\text{темн}}$ для TiO₂-OГ, как было предположено выше, связаны с ростом числа электронов в нанокомпозите.

При оценке чувствительности *R* приготовленных пленок была использована формула $R = I_{\phi}/P$, где *P* — мощность падающего излучения. Из табл. 1 видно, что чувствительность композитных пленок на 80% выше, чем пленок из чистого TiO₂. Как указано в работах [5, 29], повышение фотоэлектрических параметров TiO₂—ОГ может быть связано как с улучшением зарядо-транспортных характеристик синтезированных пленок, так и с дополнительным переносом фотогенерированных электронов из ОГ в TiO₂. При этом кислородные вакансии на поверхности полупроводника действуют как пути для передачи электронов.

Таблица 2. Оптоэлектронные параметры пленок на основе TiO_2 и $TiO_2 - O\Gamma$

Образец	<i>I</i> _ф , мкА при +30 В	<i>I</i> _ф , мкА при −30 В	$\begin{array}{c} R \times 10^{-6}, \\ A/BT \end{array}$	<i>D</i> * × 10 ⁻⁷ , Джонс
TiO ₂	1.09	0.24	31	6.3
TiO ₂ –ΟΓ	1.98	1.3	56	6.2

	-	-		
Образец	<i>I</i> _{sc} , мА/см ²	<i>V</i> _{ос} , мВ	FF	КПД, %
TiO ₂	7.61	698.5	0.32	1.80
ТіО ₂ –ОГ 5 мас. %	2.98	609.0	0.61	1.12
ТіО ₂ –ОГ 1 мас. %	7.99	621.2	0.57	2.72
ТіО ₂ –ОГ 0.5 мас. %	6.34	612.7	0.53	2.09

Таблица 3. Фотовольтаические параметры солнечных ячеек на основе пленок TiO_2 и TiO_2 – $O\Gamma$

Таблица 4. Электротранспортные параметры солнечных ячеек на основе TiO_2 и TiO_2 – $O\Gamma$

Образцы	<i>R_k,</i> Ом	<i>R</i> _w , Ом	$k_{igapha,c^{-1}}$	τ _{эфф} , мс
TiO ₂	265.7	33.0	51.767	19.31
${\rm TiO_2-O\Gamma}0.5$ мас. %	509.1	47.3	37.283	26.82
ТіО ₂ –ОГ 1 мас. %	81.2	30.9	193.03	5.180
ТіО ₂ –ОГ 5 мас. %	142.9	33.0	372.74	2.683

Обозначения: R_k — сопротивление переноса заряда, связанное с рекомбинацией электрона и дырки, R_w — сопротивление электронному транспорту в пленке TiO₂—OГ, $k_{3\phi\phi}$ — эффективная скорость рекомбинации носителей заряда и $\tau_{3\phi\phi}$ — эффективное время жизни электрона.

Далее была оценена удельная детектирующая способность приготовленных образцов D^* , которая определяет способность устройства детектировать слабые световые сигналы и может быть определена из выражения [30, 31]:

$$D^* = \frac{RA^{1/2}}{\sqrt{2eI_{\text{TEMH}}}}$$

где R — чувствительность пленок, A — освещаемая площадь образца, e — заряд электрона по модулю, $I_{\text{темн}}$ — значение темнового тока при +30 В. Полученные значения равны для обоих типов пленок ~6 × 10⁷ Джонс, что может быть объяснено большим значением темнового тока для нанокомпозитной пленки, чем для чистого TiO₂. Сравнивая полученные значения фототока, R и D^* с данными других авторов [32, 33], можно отметить, что для пленок TiO₂—ОГ они не уступают образцам на основе чистого графена, и даже превышают значения генерируемого I_{ϕ} .

В табл. 3 представлены фотовольтаические параметры ячеек Гретцеля на основе полученного нанокомпозитного материала и TiO_2 . Из вольтамперных характеристик солнечных ячеек были определены: I_{sc} – ток короткого замыкания, V_{oc} – напряжение холостого хода, *FF* – фактор заполнения ячейки, η – эффективность ячейки.

Как показали измерения, добавление оксида графена с исследуемой массовой концентрацией 5 мас. % приводит к заметному ухудшению фотовольтаических параметров солнечных ячеек. Однако заметного улучшения КПД ячейки можно добиться путем уменьшения массовой доли ОГ в полупроводниковой пленке. При концентрации, равной 1 мас. %, производительность солнечной ячейки возросла в ~2.5 раза по отношению к КПД, зарегистрированному для 5 мас. %. Сравнивая показатели ячеек на основе нанокомпозитного материала и чистого TiO_2 , можно отметить, что прирост эффективности происходит преимущественно за счет увеличения фактора заполнения, а также прироста значения тока короткого замыкания.

Для объяснения полученных данных были изучены фотоэлектрические параметры приготовленных солнечных ячеек по методике [9, 33] на основе годографов импеданса (табл. 4).

Как видно из данных табл. 4, добавление ОГ при определенных концентрациях в пленку диоксида титана приводит к уменьшению как зарядотранспортного сопротивления, так и рекомбинационных процессов в полупроводнике, что наблюдалось и в спектре свечения нанокомпозита. В частности, для ячеек с 1 и 5 мас. % ОГ, параметр R_k уменьшился в 2.3 и 1.8 раза соответственно. В то же время эффективная скорость рекомбинации носителей заряда наибольшая для нанокомпозита с максимальной концентрацией ОГ. При этом для концентрации 0.5 мас. % ОГ в TiO₂ рекомбинация носителей заряда происходит более эффективно, однако она компенсируется большим значением времени жизни электрона, благодаря чему регистрируемые параметры КПД солнечной ячейки достаточно высоки.

Таким образом, изучено влияние примеси оксида графена на структурные, оптические, оптоэлектронные и фотовольтаические свойства TiO_2 . Показано, что при гидротермальном синтезе происходит образование нанокомпозитного материала, причем частицы полупроводника концентрируются вдоль складок листов ОГ. Это может быть связано с тем, что на таких участках сохраняется большое число кислородсодержащих групп, через которые происходит взаимодействие оксида графена и диоксида титана.

Измерения оптических характеристик синтезированного материала показали, что спектр поглощения нанокомпозита $TiO_2-O\Gamma$ сдвинут в длинноволновую область относительно спектра поглощения исходных компонентов, возможно, в результате изменения ширины запрещенной зоны полупроводника. В спектрах люминесценции диоксида титана наблюдается интенсивное свечение в области 380 нм, которое связано с излучательной рекомбинацией автолокализованных экситонов в объеме анатазного TiO_2 . Добавление $O\Gamma$ приводит к тушению свечения на ~25%, что указывает на меньшую эффективность в композите рекомбинационных процессов фотогенерированных ЭДП. Это, в свою очередь влияет на улучшение как оптоэлектронных характеристик пленок ТіО₂-ОГ (на ~80% по сравнению с чистым TiO₂), так и их фотовольтаических и электрофизических параметров.

Полученные результаты могут быть использованы для создания фотоэлектрических устройств, солнечных ячеек и актуальны в областях, требующих фотокаталитической деградации органических соединений.

Данная работа выполнена в рамках научно-исследовательских грантов BR05236691 И АР05132443, финансируемых Министерством образования и науки Республики Казахстан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Zaaba N.I., Hashima K.L., Foo U. et al. // Solv. Infl. Proc. Engineer. 2017. V. 184. P. 469.
- 2. Bhuyan M.S.A., Uddin M.N., Islam M.M. // Internat. Nano Lett. 2016. V. 6. P. 65.
- 3. Seliverstova E.V., Ibrayev N.Kh., Dzhanabekova R.Kh. // Bull. of KazNU. Chem. Series. 2015. № 3 (79). P. 67.
- 4. Seliverstova E.V., Ibrayev N.Kh., Dzhanabekova R.Kh. // Nanosystems: Phys., Chem., Math. 2016. № 7 (1). P. 65.
- 5. Ibravev N., Zhumabekov A., Ghyngazov S., Lysenko E. // Mater. Res. Express. 2019. V. 6 (12). P. 125036(1).
- 6. Shulga Y.M., Melezhik A.V., Kabachkov E.N. et al. // High Energy Chem. 2019. № 57 (1). P. 47.
- 7. Chen Ch., Cai W., Long M. et al. // ACS Nano. 2010. V. 4 (11). P. 6425.
- 8. Fouda A.N., El Basaty A.B., Eid E.A. // Nano Res. Lett. 2016. V. 11 (1). P. 13.
- 9. Zhumabekov A.Zh., Ibrayev N.Kh., Seliverstova E.V. // Theor. Exp. Chem. 2020. V. 55 (6). P. 398.
- 10. Yu X., Li Y., Hu X. // Nature Comm. 2018. V. 9. P. 4299(1).
- 11. Nuraje N., Asmatulu R., Mul G. Green Photo-active Nanomaterials: Sustainable Energy and Environment Remediation. Cambridge: Royal Society Of Chemistry, 2015, 432 p.

- 12. Sharma S., Bulkesh S., Ghoshal S.K. et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. V. 70. P. 529.
- 13. Daulay S., Madsuha A.F., Rosa E.S. et al. // J. Phys. Conf. Series. 2019. V. 1402. P. 055101.
- 14. Zhang Y., Li H., Kuo L. et al. // Current Opinion Colloid & Interface Sci. 2015. V. 20 (5). P. 406.
- 15. Eshaghi A., Ail Aghaei A. // Bull. Mater. Sci. 2015. V. 38. P. 1177.
- 16. Zulkapli M.F., Rashid N.M., Nazri M. et al. // Environment. Ecosystem Sci. 2018. V. 2(2). P. 39.
- 17. Kazmi S.A., Hameed S., Ahmed A.S. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 691. P. 659.
- 18. Pant B., Saud P. S., Park M. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 671. P. 51.
- 19. Ibrayev N.Kh., Seliverstova E.V., Ishchenko A.A., Kudinova M.A. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2017. V. 306. P. 570.
- 20. O'Regan B., Gratzel M. // Nature. 1991. V. 353. P. 737-742.
- 21. Zhang J., Xu X., Yang H. et al. // Environm. Technol. 2019. V. 1–13.
- 22. Zhang L., Zhang J., Jiu H. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2015. V. 86. P. 82.
- 23. Chen Y., Gao H., Xiang J. // Mater. Res. Bull., 2018. V. 99. P. 29.
- 24. Manzoor M., Rafiq A., Ikram M. et al. // Internat. Nano Lett. 2018. V. 8. P. 1.
- 25. Abdullah S.A., Sahdan M.Z., Nafarizal N. // IOP Conf. Ser.: J. Phys. 2018. V. 995. P. 012067(1).
- 26. Nadica D., Abazović M.I., Čomor M.D. // J. Phys. Chem. 2006. V. 110. P. 25366.
- 27. Zhang D., Jing F., Gao F. // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 83795.
- 28. Balducci A., Marinelli M., Milani E. et al. //Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 193509.
- 29. Shin D.H., Choi S.-H.// Micromachines. 2018. V. 9. P. 350.
- 30. Li Sh., Tao D., Zhang Ya. et al // Nanophotonics. 2019. V 8(5). P. 899.
- 31. De Sanctis A., Mehew J.D., Craciun M.F. et al. // Materials. 2018. V. 11(9). P. 1762.
- 32. Patil V., Capone A., Strauf S. et al // Sci. Reports. 2013. V. 3. P. 2791.
- 33. Bisquert J. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106 (2). P. 325.

580